

Projectnr.: 7041701

Ontwikkeling van een databank t.b.v. het microscopisch identiteitsonderzoek van agrarische producten.

Projectleider: drs. W.J.H.J. de Jong

Rapport 96.31

september 1996

MICROSCOPISCHE IDENTIFICATIE VAN NATIEVE EN GEMODIFICEERDE ZETMELEN

drs. W.J.H.J. de Jong

Afdeling: Microbiologie & Biotechniek

DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO)

Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen

Postbus 230, 6700 AE Wageningen

Telefoon 0317-475400

Telefax 0317-417717

Copyright 1996, DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO).
Overname van de inhoud is toegestaan mits met duidelijke bronvermelding.

VERZENDLIJST

INTERN:

directeur

programmaleiders (2x)

in- en externe communicatie (3x)

bibliotheek (3x)

ing. J.J.M. Driessen

dr. J. de Jong

drs. W.J.H.J. de Jong

V.G.Z. Pinckaers

L.G.T.M. Pricken

J.J.M. Vliege

EXTERN:

Dienst Landbouwkundig Onderzoek

Ministerie LNV, Directie Wetenschap en Kennisoverdracht

Ministerie LNV, Directie Landbouw (ir. G. de Peuter)

Algemene Inspectie Dienst (dhr. W.M.J. Nooij)

Hoofdproduktschap Akkerbouwprodukten (dhr. M. Elema, dhr. N.H.G. Kikke, ir. O.C. Knottnerus)

ABSTRACT

Microscopische identificatie van natieve en gemodificeerde zetmelen

Microscopical identification of native and modified starches (in Dutch)

Report 96.31

September 1996

W.J.H.J. de Jong

State Institute for Quality Control of Agricultural Products (RIKILT-DLO)

P.O. Box 230, NL-6700 AE Wageningen, The Netherlands

1 annex, 1 table, 20 pages, 10 references

Microscopical examination is a useful technique for the identification of native and modified starches. In the EEC production restitution is granted on special starch products (Council Directive 1722/93/EEC). Annex II of this Council Directive includes a list of basic starches and starch derivatives based on Common Customs Tariff Codes on which production restitution can be given.

In this report a survey is given of the microscopical identification of a number of native and modified starches as mentioned in this Annex. The following products are described: native starches of wheat, maize, potato and rice; modified starches of these starches (dextrins, dextrose, oxidized starch, starch esters and ethers, pre-gelatinized starch); glues and stiffeners on the base of starch.

Keywords: native starch, modified starch, microscopical identification.

()

()

INHOUD	<u>blz</u>
--------	------------

ABSTRACT	1
----------	---

SAMENVATTING	5
--------------	---

1 INLEIDING	7
-------------	---

2 MATERIAAL EN METHODEN	9
-------------------------	---

2.1 Monstermateriaal	9
----------------------	---

2.2 Methoden van onderzoek	9
----------------------------	---

2.2.1 Microscopisch onderzoek	9
-------------------------------	---

2.2.2 Chemisch-fysisch onderzoek	10
----------------------------------	----

2.2.3 Opnametechniek	11
----------------------	----

3 RESULTATEN EN DISCUSSIE	11
---------------------------	----

3.1 Natieve zetmelen	11
----------------------	----

3.2 Zetmeelderivaten	12
----------------------	----

3.2.1 Gehydrolyseerde zetmeelderivaten	12
--	----

3.2.2 Gemodificeerde zetmelen	13
-------------------------------	----

3.3 Lijm op basis van zetmeel, dextrine of ander gewijzigd zetmeel	17
--	----

3.4 Appretermiddelen op basis van zetmeel of zetmeelhoudende stoffen	18
--	----

4 CONCLUSIES	19
--------------	----

LITERATUUR	19
------------	----

BIJLAGE Afbeeldingen van karakteristieke microscopische kenmerken van natieve en gemodificeerde zetmelen.	
---	--

()

()

SAMENVATTING

Op grond van wettelijke regelingen (Verordening 722/93/EEG) kan produktierestitutie worden verleend op de verwerking van natief zetmeel (basis zetmelen) en gemodificeerd zetmeel (zetmeelderivaten) in bepaalde "goedgekeurde" produkten. Bijlage II bij deze Verordening omvat een lijst van produkten, gebaseerd op de Gecombineerde Nomenclatuur van de EG (GN-code), waarop deze restitutie van toepassing is, alsmede de eisen waaraan ze moeten voldoen.

In dit rapport wordt de microscopische identificatie-methode beschreven van zetmelen en gemodificeerde zetmelen, waarop in het kader van bovengenoemde verordening produktierestitutie kan worden verleend. Van de te identificeren produkten worden verschillende microscopische preparaten gemaakt zoals een paraffineolie-preparaat, een jodiumkaliumjodide-preparaat, een methyleenblauw-preparaat, een zuurfuchsiene-preparaat en een loogpreparaat. Door middel van microscopische waarneming (vergroting 100*, 160* en 400*, met en zonder gepolariseerd licht) wordt de herkomst (botanische soort) van het zetmeel vastgesteld. Daarbij wordt tevens vastgesteld of het zetmeel ongewijzigd (natief zetmeel) dan wel gewijzigd is (gemodificeerd zetmeel). Om de modificatie van het zetmeel vast te stellen worden verder enkele fysisch-chemische testen uitgevoerd zoals een test op glucose, een oplosbaarheidstest en een verstuifselingstest.

Van de belangrijkste c.q. meest karakteristieke kenmerken van de natieve en gemodificeerde zetmelen evenals van de lijmen en appreteermiddelen op basis van zetmeel zijn microscopische beelden opgenomen in het databankprogramma 'Treasury' en uitgeprint met een kleurenprinter (NEC SuperScript Color 3000).

Uit de resultaten van het onderzoek blijkt dat de natieve zetmelen van tarwe, mais, aardappel en rijst microscopisch te identificeren zijn. Van de gemodificeerde zetmelen is door de verandering van de chemische en/of fysische eigenschappen in de meeste gevallen vast te stellen welke behandeling ze hebben ondergaan. Dit is onder meer het geval met dextrinen, oplosbare zetmelen, dunkokende zetmelen, anionische (veresterde en geoxideerde) zetmelen, kationische (veretherde) zetmelen en verknoopte zetmelen.

Van de zetmeelderivaten (gehydrolyseerde zetmeelprodukten) is kristallijn glucose microscopisch te identificeren.

Van lijmen en appreteermiddelen op basis van zetmeel is de samenstelling microscopisch vast te stellen onder meer door het uitvoeren van specifieke micro-chemische testen (spottesten) op de toegevoegde ingrediënten.

Voor de bepaling van de kwaliteit van een aantal produkten zoals de zuiverheid van onbehandeld zetmeel en van glucose evenals de samenstelling van gehydrolyseerde zetmeelderivaten (glucose, mannitol en sorbitol) is chemisch onderzoek noodzakelijk.

()

()

1 INLEIDING

In het kader van de Verordening (EEG) Nr. 1722/93 kan produktierestitutie worden verleend op de verwerking in de Gemeenschap van zetmeel of van zetmeelderivaten tot bepaalde produkten van de chemische en technische sectoren. Het betreft hier verwerking in zogenaamde "goedgekeurde produkten". Deze produkten staan vermeld in Bijlage I bij bovengenoemde Verordening [1].

De produktierestitutie wordt verleend om het prijsverschil te overbruggen tussen grondstoffen op de EG-markt en die op de wereldmarkt. Hierdoor wordt bereikt, dat produkten die in de EG zijn geproduceerd op basis van zetmeel of zetmeelderivaten en die buiten de bescherming van het Gemeenschappelijk Landbouwbeleid vallen, kunnen concurreren met dezelfde produkten, die uit derde landen worden ingevoerd.

Produktierestitutie kan worden verleend op de verwerking van zetmeel direct verkregen uit tarwe, mais, aardappelen en rijst en op zetmeelderivaten hieruit. Deze produkten staan vermeld in Bijlage II bij Verordening (EEG) 1722/93. In deze Tabel genoemde produkten moeten voldoen aan de bepalingen die ten aanzien van de GN-codes voor die produkten in de Gecombineerde Nomenclatuur zijn gesteld. Verder bevat de Bijlage eisen ten aanzien van de zuiverheid van het basiszetmeel en de wijze waarop de hoogte van restitutie op basis van het drogestofgehalte berekend moet worden [2].

TABEL I: Lijst van zetmeel en zetmeelderivaten met GN-codes waarop produktierestitutie kan worden verleend.

GN-code	Omschrijving
A. BASISZETMEEL	
ex 1108	Zetmeel en inuline:
	- zetmeel:
1108.1100	-- tarwezetmeel
1108.1200	-- maiszetmeel
1108.1300	-- aardappelzetmeel
ex 1108.19	-- ander zetmeel:
1108.1910	--- rijstzetmeel
B. DE HIERNA VOLGENDE DERIVATEN, WANNEER ZIJ BEREID ZIJN UIT DE BOVENSTAANDE Produkten	

GN-code	Omschrijving
1702	Andere suiker, chemisch zuivere lactose, maltose, glucose en fructose (levulose) daaronder begrepen, in vaste vorm; suikerstroop, niet gearomatiseerd en zonder toegevoegde kleurstoffen; kunsthonig, ook indien met natuurhonig vermengd; karamel:
ex 1702.30	- glucose en glucosestroop, in droge toestand geen of minder dan 20 gewichtspercenten fructose bevattend:
	-- andere:
	--- bevattende, in droge toestand, 99 of meer gewichtspercenten zuivere glucose:
1702.3051	---- glucose in wit kristallijn poeder, ook indien geagglomereerd
1702.3059	---- andere
	--- andere:
1702.3091	---- glucose in wit kristallijn poeder, ook indien geagglomereerd
1702.3099	---- andere
ex 1702.40	- glucose en glucosestroop, in de droge toestand 20 of meer doch minder dan 50 gewichtspercenten fructose bevattend:
	-- andere
1702.4090	- andere, invertsuiker daaronder begrepen:
ex 1702.90	-- maltodextrine en maltodextrinestroop:
1702.9050	--- in wit kristallijn poeder, ook indien geagglomereerd
	--- andere
	-- karamel:
	--- andere:
1702.9075	---- in poeder, ook indien geagglomereerd
1702.9079	---- andere
ex 2905	Acyclische alcoholen, alsmede halogeën-, sulfo-, nitro- en nitrosoderivaten daarvan:
	- andere meerwaardige alcoholen:
2905.4300	-- mannitol
2905.44	-- D-glucitol (sorbitol):
	--- in waterige oplossing:
2905.4411	---- met een gehalte aan D-mannitol van niet meer dan 2 gewichtspercenten, berekend op het D-glucitolgehalte
2905.4419	---- andere
	--- andere:
2905.4491	---- met een gehalte aan D-mannitol van niet meer dan 2 gewichtspercenten, berekend op het D-glucitolgehalte
2905.4499	---- andere
3505	Dextrine en ander gewijzigd zetmeel (bij voorbeeld voorgegelatineerd of veresterd zetmeel); lijm op basis van zetmeel, dextrine of van ander gewijzigd zetmeel:
ex 3505.10	- dextrine en ander gewijzigd zetmeel:
3505.1010	-- dextrine
	-- ander gewijzigd zetmeel:
3505.1090	--- andere
3505.20	- lijm
ex 3809	Appreteermiddelen, middelen voor het versnellen van het verfproces of van het fixeren van kleurstoffen, alsmede andere produkten en preparaten (bij voorbeeld preparaten voor het beitsen), van de soort gebruikt in de textielindustrie, de papierindustrie, de lederindustrie of dergelijke industrieën, elders genoemd noch elders onder begrepen:
3809.10	- op basis van zetmeel of van zetmeelhoudende stoffen
ex 3823	Bereide bindmiddelen voor gietvormen of voor gietkernen; chemische produkten en preparaten van aanverwante industrieën (mengsels van natuurlijke produkten daaronder begrepen; residuen van de chemische of van aanverwante industrieën, elders genoemd noch elders onder begrepen:
3823.60	- sorbitol, andere dan bedoeld bij onderverdeling 2905.44:
	-- in waterige oplossing:
3823.6011	--- met een gehalte aan D-mannitol van niet meer dan 2 gewichtspercenten, berekend op het D-glucitolgehalte
3823.6019	--- andere
	-- andere:
3823.6091	--- met een gehalte aan D-mannitol van niet meer dan 2 gewichtspercenten, berekend op het D-glucitolgehalte
3823.6099	--- andere

De produktierestitutie wordt in Nederland door het Hoofdproduktschap voor Akkerbouwprodukten (HPA) verleend [2]. De verwerkende bedrijven, die van deze produktierestitutieregeling gebruik maken, worden gecontroleerd door de Algemene Inspectiedienst (AID) [2]. Monsteronderzoek wordt in opdracht van de AID uitgevoerd door RIKILT-DLO.

In dit rapport wordt de microscopische identificatie van een aantal van bovengenoemde zetmelen en zetmeelderivaten beschreven. Voor veretherd/veresterd zetmeel van tarwe, mais, aardappel en rijst (GN-code 3505.1050) zijn er bijzondere bepalingen van kracht ten aanzien van verwerking en gebruik. Deze produkten mogen niet gebruikt worden voor de vervaardiging van een van de produkten uit de Tabel. Hoewel veretherd/veresterd zetmeel (GN-code 3505.1050) in de Tabel niet voorkomt, is voor de controle de microscopische identificatie dus wel van belang.

De beschrijvingen van de microscopische identificatie van zetmelen en zetmeelderivaten zijn gebaseerd op onderzoek van referentiemonsters en gegevens uit een aantal publikaties op dit gebied [3,4,5].

2 MATERIAAL EN METHODEN

2.1 Monstermateriaal

Bij het ontwikkelen van microscopische methoden voor de identificatie van natieve en gemodificeerde zetmelen en zetmeelderivaten is gebruik gemaakt van de verzameling referentiemonsters van RIKILT-DLO.

2.2 Methoden van onderzoek

2.2.1 Microscopisch onderzoek

Voor de identificatie van zetmeel en zetmeelderivaten is het noodzakelijk om hiervan een aantal microscopische preparaten te maken. Het microscopisch onderzoek hiervan vindt plaats met en zonder gepolariseerd licht bij verschillende vergrotingen (100*, 160* en 400*). Toegepast worden ondermeer de volgende reagentia en insluitmiddelen: paraffineolie, joodkaliumjodide-oplossing (2 g kaliumjodide, 1 g jodium in 300 ml water), methyleenblauw-oplossing (0,1%), zuurfuchsiene-oplossing (0,1%) en natriumhydroxide-oplossing (2,5%) [6].

Paraffineolie-preparaat:

In dit preparaat kan worden vastgesteld of het zetmeel uit korrels of vlokken bestaat. Het zetmeel is op grond van vorm en grootte van de korrels te identificeren. In gepolariseerd licht is vast te stellen of de korrels ongewijzigd (dubbelbrekend) dan wel gezwollen of verstijfseld zijn (niet dubbelbrekend). Voor het waarnemen van details van de zetmeelkorrels bijvoorbeeld scheurtjes kan het preparaat vooraf behandeld worden met alcohol.

Kristallijn glucose is in paraffineolie te onderscheiden van glucosepasta. In preparaten van lijmen en appreteermiddelen zijn toegevoegde ingrediënten zoals carboxymethylcellulosevezels, borax en mineralen waar te nemen.

Joodkaliumjodide-preparaat:

Met dit reagens kleurt natief zetmeel blauw, kleefzetmelen of amylopectines kleuren bruin en gedextrineerde zetmelen roodbruin tot geel. Van deze laatste zetmelen zwellen de korrels vaak op en lossen daarna op. De dubbelbreking in gepolariseerd licht gaat hierbij verloren. Veresterd zetmeel kleurt blauwrood (gemodificeerd zetmeel).

Methyleenblauw-preparaat:

De adsorptie van kleurstoffen door natieve en gemodificeerde zetmelen hangt af van het ionische karakter ervan. Methyleenblauw is een positief geladen kleurstof. Natieve zetmelen nemen geen kleurstof op. De kleurstof kleurt de zetmeelkorrels met dezelfde intensiteit als het medium (neutrale zetmelen). Een uitzondering hierop vormt het natieve aardappelzetmeel dat vanwege de aanwezigheid van natuurlijke fosfaatesters diep blauw kleurt. Anionische zetmelen kleuren diep blauw (positieve kleuring), kationische zetmelen blijven kleurloos. Anionische zetmelen zijn ondermeer geoxideerde zetmelen en zetmeelesters zoals acetaatesters, nitraatesters en anionische zetmeelethers [7].

Zuurfuchsine-preparaat:

Zuurfuchsine is een negatief geladen kleurstof. Natieve zetmelen nemen geen kleurstof op (neutrale zetmelen). Natief aardappelzetmeel blijft geheel ongekleurd. Kationische zetmelen kleuren sterk rood (positieve kleuring), anionische zetmelen blijven ongekleurd (negatieve kleuring) [7].

Natriumhydroxide-preparaat:

De meeste zetmelen lossen op in loog en de korrelstructuur gaat volledig verloren. Een uitzondering hierop vormen de verknoopte zetmelen. Hiervan zwellen de korrels wel op maar de korrelstructuur blijft behouden. Deze korrels vertonen geen dubbelbreking in gepolariseerd licht.

2.2.2 Chemisch-fysisch onderzoek

Onderzoek naar glucose in het zetmeel:

Het onderzoek vindt plaats door een kleine hoeveelheid zetmeel in een druppel water te suspenderen en vervolgens in deze suspensie een glucose-teststrip te brengen. Bij aanwezigheid van glucose vindt een kleuromslag plaats.

Onderzoek naar de oplosbaarheid van zetmeel:

Door het suspenderen van een kleine hoeveelheid zetmeel in koud water en vervolgens te filtreren kan in het filtraat oplosbaar zetmeel worden aangetoond als hieraan enkele druppels jodiumkaliumjodide-oplossing zijn toegevoegd. Het filtraat kleurt bij oplosbaar zetmeel, bijvoorbeeld geoxideerd zetmeel, donkerblauw. Bij natief zetmeel vindt geen kleuromslag plaats.

Onderzoek naar het verstijfselingsgedrag van een zetmeelsuspensie:

Door het verwarmen van een zetmeelsuspensie kan worden vastgesteld of deze suspensie na koken dunvloeibaar en helder wordt (dunkokende zetmelen) dan wel pasta-achtig en troebel (dikkokende zetmelen).

2.2.3 Opnametechniek

Van de verschillende preparaten van zetmelen, gemodificeerde zetmelen en zetmeelderivaten zijn opnamen gemaakt. Hierbij is gebruik gemaakt van een CCD-camera en een databankprogramma ('Treasury Imaging Database'). De beelden zijn vastgelegd in TIF-formaat (16 bit, 33768 kleuren). Opgeslagen beelden worden uitgeprint met een kleurenprinter (NEC SuperScript Color 3000 in 300 dpi) (Zie Bijlage).

3 RESULTATEN EN DISCUSSIE

3.1 Natieve zetmelen

Tarwezetmeel (GN-code 1108.1100)

Onbehandeld (natief) tarwezetmeel bestaat uit een fijn, reuk- en smaakloos, wit poeder. Microscopisch zijn in het zetmeel grote zetmeelkorrels vast te stellen omgeven door een groot aantal kleine zetmeelkorrels. De grote korrels zijn 30-35 μm en de kleine 3-5 μm in doorsnede. Beide groepen zijn niet verbonden door tussenvormen. De grote korrels zijn altijd rond, nooit hoekig. Een gelaagdheid is meestal niet te zien. Van opzij zijn ze lensvormig en ze bestaan duidelijk uit twee helften. Deze zijn soms van elkaar te scheiden. De donkere lijn, die beide helften scheidt, wordt de middenplaat genoemd. Op de grote korrels zijn vaak indrukken te zien die ontstaan zijn door de druk van de tegen de korrels aanliggende kleine korrels. De kleine korrels zijn meestal hoekig, maar ook wel rond, ovaal, elliptisch of spoelvormig. Natief (onbehandeld) tarwezetmeel kleurt in een jodiumkaliumjodide-oplossing blauwgrijs tot donkerblauw. De kleurreactie in een methyleenblauw- en zuurfuchsine-oplossing is neutraal, dat wil zeggen de kleurstoffen kleuren de korrels met dezelfde intensiteit als het medium. De reactie op glucose met de glucose-teststrip is negatief, evenals de oplosbaarheidstest in koud water. Bij de verstijfselingstest ontstaat een pasta-achtige troebele gel.

Maiszetmeel (GN-code 1108.1200)

Onbehandeld (natief) maiszetmeel bestaat uit een fijn, wit, reukloos en smaakloos poeder. De maiszetmeelkorrels uit het hoornige deel van het endosperm zijn polygonaal, die uit het melige deel meer rond, ovaal of peervormig. De gemiddelde grootte bedraagt 15-20 μm . Door de min of meer hoekige vorm, de uniforme grootte en de aanwezigheid van een duidelijke hilum, die soms rond maar vaker spleet of stervormig is, zijn maiszetmeelkorrels gemakkelijk te identificeren. Met uitzondering van kleefmaiszetmeel (waxy maiszetmeel) kleuren de zetmeelkorrels in een jodiumkaliumjodide-oplossing blauw of paarsblauw. Kleefmaiszetmeel kleurt met een jodiumkaliumjodide-oplossing bruin. De kleurreactie van natief (onbehandeld) maiszetmeel met de zuurfuchsine-oplossing en methyleenblauw-oplossing is neutraal, dat wil zeggen de korrels kleuren met dezelfde intensiteit als het medium. De reactie op glucose met de glucose-teststrip is negatief evenals de oplosbaarheidstest in koud water. Bij de verstijfselingstest ontstaat een dikke grijze pasta-achtige troebele gel, kleefmaiszetmeel geeft een heldere kleurloze gel.

Aardappelzetmeel (GN-code 1108.1300)

Onbehandeld (natief) aardappelzetmeel bestaat uit een fijn wit, reuk- en smaakloos poeder. De zetmeelkorrels hebben vaak een onregelmatige meestal ronde of ovale vorm. Ze zijn aan twee zijden afgeplat. De korrelgrootte varieert van 2-100 μm (gemiddeld 45-65 μm). De gelaagdheid in de vorm

van een aantal concentrische ringen is zeer scherp. Een hilum is zeer duidelijk waar te nemen. Natief aardappelzetmeel kleurt in een jodiumkaliumjodide-oplossing blauw. De kleurreactie met de methyleenblauw-oplossing is positief dat wil zeggen de kleurstof hoopt zich op in de zetmeelkorrels terwijl de kleurreactie met de zuurfuchsine-oplossing negatief is en de zetmeelkorrels ongekleurd blijven. De test op glucose met de glucose-teststrip is negatief evenals de oplosbaarheidstest in koud water. Bij de verstijfselingstest ontstaat een dikke grijze pasta-achtige troebele gel.

Rijstzetmeel (GN-code 1108.1910)

Onbehandeld (natief) rijstzetmeel bestaat uit witte brokken of onregelmatige gemakkelijk uiteenvallende stukjes of uit een fijn mat wit poeder. Door het drogen van het zetmeel ontstaan er namelijk vaak "microklontjes". Door het gelatiniseren van het oppervlak van de korrels kleven deze aan elkaar bij voorbeeld klontjes van 50 tot 100 korrels. Deze klontjes zijn in een paraffineolie-preparaat waar te nemen. In een waterpreparaat vallen ze uiteen. Rijstzetmeel bestaat uit zeer kleine korrels (4-8 μm), die vaak zijn verenigd in conglomeraten. De korrels zijn polygonaal, meestal vijfhoekig. De hilum bevindt zich centraal. De korrels vertonen een relatief geringe dubbelbreking in gepolariseerd licht.

Natief rijstzetmeel kleurt in een jodiumkaliumjodide-oplossing blauw, kleefrijstzemeel (waxy zetmeel) daarentegen bruin. De kleurreactie van natief rijstzetmeel met de methyleenblauw-oplossing evenals met de zuurfuchsine-oplossing is neutraal.

De glucosetest met de glucose-teststrip is evenals de oplosbaarheidstest in koud water negatief. Bij de verstijfselingstest ontstaat een dikke pasta-achtige troebele gel, kleefrijstzetmeel geeft een kleurloze doorzichtige gel.

3.2 Zetmeelderivaten

3.2.1 Gehydrolyseerde zetmeelderivaten

Kristallijn glucose (GN-code 1702.3051 en GN-code 1702.3091)

Kristallijn glucose is goed oplosbaar in water, weinig oplosbaar in alcohol en onoplosbaar in ether. Het bestaat uit kleurloze, dubbelbrekende, zeszijdige monokliene kristallen. Bij malen breken de kristallen in onregelmatige kleinere deeltjes. In een paraffineolie-preparaat en met gebruikmaking van gepolariseerd licht zijn de D-glucose-monohydraatkristallen door hun specifieke vorm gemakkelijk te identificeren.

Glucosepasta en glucosestroop (GN-code 1702.3059 en GN-code 1702.3099)

Het verschil met kristallijn glucose is dat hier geen glucose-monohydraatkristallen in aanwezig zijn. Het produkt bestaat uit een witte smeùige pasta of bij een hoger vochtgehalte een heldere stroperige vloeistof. In dit laatste produkt kan wel eens een troebeling zijn ontstaan door de groei van gistcellen. Deze zijn microscopisch te identificeren. De glucosetest met de glucose-teststrip is positief. Voor de verdere identificatie is analytisch-chemisch onderzoek noodzakelijk.

Overige zetmeelderivaten (GN-code 1702.40, GN-code 1702.90, GN-code 2905.43, GN-code 2905.44 en GN-code 2905.94)

In produkten zoals glucose en glucosestroop met meer dan 50% fructose in de droge stof (GN-code 1702.4090), maltodextrine en maltodextrinestroop (GN-code 1702.9050) en karamel (GN-code 1702.9075 en GN-code 1702.9079), kan glucose met behulp van de glucose-teststrip worden aangetoond. Voor

het overige kan in een paraffineolie-preparaat en gepolariseerd licht worden vastgesteld of maltodextrine bestaat uit een kristallijn eventueel geagglomereerd poeder of niet. Voor een juiste indeling van deze producten is chemisch-analytisch onderzoek noodzakelijk.

Mannitol (GN-code 2905.4300) en D-glucitol (sorbitol) (GN-code 2905.44xx) zijn microscopisch niet te identificeren. Hiervan kan uitsluitend door analytisch-chemisch onderzoek de identiteit c.q. samenstelling worden vastgesteld.

3.2.2 Gemodificeerde zetmelen

Dextrine (GN-code 3505.1010)

Dextrinen zijn witte of gele tot bruinachtige enigszins zoetsmakende reukloze amorfe poeders, die afhankelijk van de mate van dextrinering op kunnen lossen in koud water en gemakkelijk oplossen in heet water. In een paraffineolie-preparaat lijken de zetmeelkorrels weinig veranderd, dit in tegenstelling tot in een waterpreparaat. Afhankelijk van de mate van dextrineren is een aantal korrels beschadigd of gezwollen. Een gedeelte van de korrels is vaak aaneen gekit tot kluitjes. Het dubbelbrekend effect in gepolariseerd licht is vaak sterk verminderd. Soms is dit geheel verloren gegaan. In een paraffineolie-preparaat zijn vaak scheuren in de korrels waar te nemen. Deze zijn mogelijk ontstaan door de warmtebehandeling van de dextrinen. Een verschil met gemodificeerde zetmelen is de reactie met jodium. Microscopisch zijn de zetmeelkorrels in een waterpreparaat te onderscheiden van het natieve zetmeel. De dubbelbreking in gepolariseerd licht is geringer en de zetmeelkorrels hebben een gecorrodeerd uiterlijk. Dextrinen kleuren in een jodiumkaliumjodide-oplossing niet blauw maar roodpaars tot roodbruin. Het zetmeel gaat geheel of gedeeltelijk in oplossing afhankelijk van de mate van dextrineren. Bij dit oplossen zwellen de korrels op en de buitenlagen splitsen zich af. Er vormen zich blazen in de kernholten.

De kleurreactie van dextrinen met zowel de zuurfuchsine- als met de methyleenblauw-oplossing is neutraal. Aardappeldextrinen geven met de methyleenblauw-oplossing een zwakke positieve kleuring en met de zuurfuchsine-oplossing een zwakke negatieve kleuring.

Voor het identificeren van dextrinen kunnen een aantal testen worden toegepast.

Doordat reducerende suikers aanwezig kunnen zijn is de reactie op glucose met de glucose-teststrip vaak positief. Voor de indeling in het Geharmoniseerd Systeem is het van belang dat het gehalte aan reducerende suikers berekend als glucose niet meer dan 10% in de droge stof bedraagt. Blijkt uit chemisch onderzoek dat er meer dan 10% reducerende suikers op de droge stof aanwezig zijn, dan dient het produkt te worden ingedeeld onder GN-code 1702 [8].

Dextrinen kraken niet tussen de vingers wat meestal natieve zetmelen wel doen. Het voelt eerder droog korrelig aan.

Bij suspenderen in koud water ontstaat een grijze of lichtgele suspensie en bij verwarmen ontstaat een heldere dunkokende of dikkokende oplossing. Bij afkoelen vindt opstijven plaats.

De oplosbaarheidstest is positief. De opgeloste dextrine in het filtraat kleurt daarbij niet blauw maar roodbruin in de jodiumkaliumjodide-oplossing.

Kationisch zetmeelethers (GN-code 3505.1050)

Kationische zetmelen bestaan uit witte reukloze en smaakloze poeders. De zetmeelkorrels zijn microscopisch te identificeren. Indien het produkt echter voorverstijfseeld is, is dat niet meer het geval. In gepolariseerd licht vertonen de korrels dubbelbreking. In een paraffineolie-preparaat dat vooraf behandeld is met

ethanol, zijn soms bij een aantal korrels scheurtjes vast te stellen (zie ook geoxideerde zetmelen). Gezwollen zetmeelkorrels komen niet vaak voor.

Opvallend is de kleuring van de zetmeelkorrels in een methyleenblauw- en een zuurfuchtsine-oplossing. In tegenstelling tot geoxideerd zetmeel kleuren de zetmeelkorrels van kationisch zetmeel niet in een methyleenblauw-oplossing (positief geladen kleurstof) maar wel in de zuurfuchtsine-oplossing (negatief geladen kleurstof). Het kationische zetmeelamine heeft namelijk een positieve lading door de invoering van een tertiaire aminogroep in het zetmeelmolecuul. Er vindt daardoor adsorptie plaats van anionische kleurstoffen zoals zuurfuchtsine.

In een jodiumkaliumjodide-preparaat kleuren de kationische zetmeelkorrels blauw.

De test met de glucose-teststrip is negatief. Kationisch zetmeel is oplosbaar in koud water. Het filtraat kleurt hierbij met de jodiumkaliumjodide-oplossing mat blauwzwart. Bij het suspenderen van kationisch zetmeel in water ontstaat een witte suspensie en bij verwarmen een dikkokende transparante gel.

Anionische en niet-ionische zetmeelethers (GN-code 3505.1050)

Zetmeelethers zijn witte reukloze en smaakloze poeders. De zetmeelkorrels zijn microscopisch te identificeren. Er zijn ook zetmeelethers in de vorm van vlokken en gesproeidroogde vorm. In een jodiumkaliumjodide-oplossing kleuren de zetmeelkorrels blauwpaars. Deze kleur is anders blauw dan van natief zetmeel. Op grond hiervan al worden verondersteld dat de structuur van het zetmeel een wijziging heeft ondergaan. In gepolariseerd licht in een paraffineolie-preparaat vertonen de zetmeelkorrels dubbelbreking. Deze dubbelbreking is meestal even sterk als bij het natieve zetmeel. In een paraffineolie-preparaat dat vooraf behandeld is met ethanol, zijn vaak scheurtjes bij een aantal korrels vast te stellen. Bij anionische zetmeelvlokken is de vaststelling van de zetmeelsoort niet meer mogelijk. In een jodiumkaliumjodide-preparaat kleuren anionische zetmeelvlokken soms maar in een zeer geringe mate blauw. Door het toevoegen van een druppel zoutzuur (10%) en daarna de jodiumkaliumjodide-oplossing aan het preparaat wordt de etherverbinding door het zuur gesplitst. De zetmeelvlokken worden dan wel blauw van kleur.

Opvallend is ook de kleuring in een methyleenblauw-preparaat en een zuurfuchtsine-preparaat. De kleurreactie met methyleenblauw-oplossing is voor niet-ionische zetmeelethers zwak positief en voor anionische zetmeelethers sterk positief. Voor aardappelzetmeel uiteraard altijd sterk positief vanwege de aanwezigheid van natuurlijke fosfaatesters. De reactie met de zuurfuchtsine-oplossing is juist omgekeerd. Hydroxyalkylzetmelen kleuren lichtblauw met methyleenblauw-oplossing (dus niet-ionische zetmeelethers). Carboxymethylzetmeel kleurt echter zeer sterk met methyleenblauw-oplossing (dus anionische zetmeelethers). Andere anionische zetmelen zijn ondermeer geoxideerde zetmelen en diverse zetmeelesters (bij voorbeeld fosfaatesters van zetmelen) [7].

De test met de glucose-teststrip is negatief.

Bij suspenderen in water ontstaat een witte suspensie, bij verwarmen hiervan een dikke transparante gel. De oplosbaarheidstest is negatief.

Uit bovenstaande microscopische identificatie en testen blijkt dat er geen grote verschillen vast te stellen zijn tussen natief zetmeel en niet-ionische zetmeelethers. Wanneer het vermoeden bestaat dat het te onderzoeken produkt een niet ionische zetmeelether is, kan aan de hand van de bepaling van de verstijfselingsgraad worden vastgesteld of er een modificatie van het zetmeel heeft plaats gevonden. De verstijfselingsgraad wordt namelijk door een verethering van het zetmeel sterk verlaagd.

Zetmeelesters (GN-code 3505.1050)

Veresterde zetmelen bestaan uit witte reukloze en smaakloze poeders. Afhankelijk van de droogmethode kunnen deze poeders bestaan uit hele zetmeelkorrels, die het uiterlijk hebben van het oorspronkelijk zetmeel of voorverstijfde vlokken, korrels of grove deeltjes. De dubbelbreking van de zetmeelkorrels in een paraffineolie-preparaat is even sterk als die van natief zetmeel. Veresterd zetmeel kleurt met jodium in het jodiumkaliumjodide-preparaat donkerblauw. Veresterd aardappelzetmeel (bijvoorbeeld zetmeelacetaat) geeft met jodium naast de blauwgekleurde korrels ook een aantal roodgekleurde korrels te zien. Licht geacetyleerd aardappelzetmeel waarvan het gebonden acetylgehalte minder dan 0,50% op de droge stof bedraagt, wordt niet gerekend tot de zetmeelesters van GN-code 3505.1050 maar tot het onbehandelde aardappelzetmeel van GN-code 1108.1300.

De kleurreactie van de methyleenblauw-oplossing met anionische zetmeelesters is positief en met niet-ionische zetmeelesters neutraal. De kleurreactie van de zuurfuchsine-oplossing met anionische zetmeelesters is negatief en neutraal met niet-ionische zetmeelesters. Bij aardappelzetmeelesters treedt door de aanwezigheid van fosfaat, dat van nature in het zetmeel aanwezig is, met de methyleenblauw-oplossing altijd een blauwkleuring op. Met deze test is dus geen onderscheid te maken tussen natief aardappelzetmeel en veresterd aardappelzetmeel.

De test met de glucose-teststrip is negatief. Bij suspenderen in water ontstaat een witte suspensie en bij verwarmen hiervan een dikkokende heldere gel. De oplosbaarheidstest in koud water is negatief.

Verknoopte zetmelen (GN-code 3505.1050)

Verknoopte veresterde of veretherde zetmelen bestaan uit witte reukloze en smaakloze poeders. Afhankelijk van de droogmethode bestaan deze poeders uit hele zetmeelkorrels, die het uiterlijk hebben van de natieve zetmeel of uit aggregaten bestaande uit een aantal zetmeelkorrels of uit voorverstijfde vlokken, korrels of grove deeltjes. Verknoopte zetmelen kleuren in een jodiumkaliumjodide-oplossing blauw. De kleurreactie is voor wat betreft de diverse onderzochte produkten in een methyleenblauw-oplossing zwak positief en in een zuurfuchsine-oplossing zwak negatief. Als er vrije zuurresten aanwezig zijn, zal de reactie met de methyleenblauw-oplossing positief zijn (anionisch zetmeel). In een ethanol-paraffineolie-preparaat zijn bij een aantal zetmeelkorrels soms scheurtjes waar te nemen. De reactie met de glucose-teststrip is negatief evenals de oplosbaarheidstest in koud water. Bij suspenderen in water ontstaat een witte suspensie en bij verwarmen hiervan een dikkokende heldere of transparante gel. Het opzwellen van de korrels verloopt echter anders dan bij natief zetmeel. Bij het opzwellen van natief zetmeel bij verhitting in een waterige suspensie verdwijnen de randen van de zetmeelkorrels geheel. De korrelstructuur verdwijnt en er ontstaat een homogene zetmeelmasa. Wanneer echter de zetmeelkorrels bij verhitting slechts opzwellen tot twee à drie maal de oorspronkelijke grootte, dan is dit een aanwijzing dat het zetmeel verknoopt is. Verknoopte zetmelen hebben een verstijfingsgraad die niet veel van die van het oorspronkelijke zetmeel afwijkt. Het opzwellen stopt echter na een bepaalde volumetoename, daarna vertoont het geen verdere zwellen meer als de temperatuur verhoogt wordt. Deze gezwollen korrels vertonen in gepolariseerd licht geen dubbelbreking meer. Dezelfde test kan ook uitgevoerd worden met loog (natronloog 10%). Als de korrels in een loogpreparaat slechts zwellen zonder op te lossen, is er vermoedelijk sprake van verknoopt zetmeel.

Zwelstijfsels (GN-code 3505.1090)

Afhankelijk van de bereidingswijze kunnen voorverstijfselde zetmelen (zwelstijfsels) bestaan uit vlokken, gesproeidroogde bolletjes (spray-bolletjes), gries of meel van verstijfseld zetmeel. Door het verstijfselen hebben de zetmeelkorrels hun soortspecifieke vorm verloren. De zetmeelkorrels zijn als het ware opengebroken. In een paraffineolie-preparaat met name met behulp van gepolariseerd licht wordt soms nog een enkele natieve zetmeelkorrel teruggevonden, zodat de identificatie van de zetmeelsoort mogelijk is. Ook andere elementen zoals bijvoorbeeld tarweharen kunnen voorkomen. Bij thermisch ontsloten zetmelen blijft de waterbindende eigenschap behouden. Zwelstijfsels (Quellstärke)nemen in een waterige suspensie snel het meervoudige aan het eigen gewicht aan water op en er vormen zich daarin kolloidale "netwerken". Er ontstaat een pasta of bij meer water een smeug grijze opaliserende suspensie. Bij verwarmen blijft de suspensie vloeibaar. Gedeeltelijk versuikerde zwelstijfsel bevat reducerende suikers afkomstig van het zetmeel. Met behulp van een glucose-teststrip is dit aan te tonen. De meeste zwelstijfsels bevatten echter geen reducerende suikers. Gesproeidroogde voorverstijfselde zetmelen zijn uiteraard te herkennen aan de bolletjesstructuur met daarin de vacuolen. De vlokken, waarvan het zetmeel een verethering of verestering heeft ondergaan, zijn waarschijnlijk microscopisch niet als zodanig te identificeren. De kleurreacties van zwelstijfsels van tarwe, mais en rijst zijn in een methyleenblauw-oplossing respectievelijk zuurfuchsine-oplossing neutraal. Bij aardappelzwelstijfsel is de reactie met de methyleenblauw-oplossing positief en met de zuurfuchsine-oplossing negatief. In een jodiumkaliumjodide-oplossing kleuren de vlokken of spraybolletjes donkerblauw.

De reactie met de glucose-teststrip is negatief of zwak positief en de oplosbaarheidstest in koud water is positief.

Hydrolytisch afgebroken zetmelen (GN-code 3505.1090)

Hydrolytisch afgebroken zetmelen of met verdund zuur of loog behandelde zetmelen zijn witte poeders soms met een afwijkende geur. De zetmeelkorrels hebben in een paraffineolie-preparaat het uiterlijk van het natieve zetmeel. In gepolariseerd licht vertonen ze dubbelbreking. Ook enkele beschadigde of gezwollen korrels kunnen voorkomen, die in gepolariseerd licht niet dubbelbrekend zijn. Bij hydrolytisch afgebroken aardappelzetmeel zijn bij een aantal zetmeelkorrels duidelijk centrale holten waar te nemen. In een ethanol-paraffineolie-preparaat zijn bij een aantal zetmeelkorrels soms scheurtjes vast te stellen. Het duidelijkste verschil van hydrolytisch afgebroken zetmeel met natief zetmeel is de oplosbaarheid in koud water. In tegenstelling tot natief zetmeel lost zuur gemodificeerd zetmeel enigszins op in koud water. Hydrolytisch afgebroken zetmelen kleuren in een jodiumkaliumjodide-preparaat blauw. Met behulp van de methyleenblauwkleuring is een onderscheid te maken met geoxideerde zetmelen (zie verder). ~~De kleurreactie van zuurgemodificeerd zetmeel van tarwe, rijst en mais is neutraal of zwak positief.~~ De kleurreactie met zuurfuchsine-oplossing is eveneens neutraal of zwak negatief. Voor aardappelzetmeel is de kleurreactie met methyleenblauw-oplossing positief en zuurfuchsine-oplossing negatief. De reactie met een glucose-teststrip is negatief. Bij suspenderen van hydrolytisch afgebroken zetmeel ontstaat een witte suspensie, die bij verwarmen overgaat in een dunkokende vloeibare opaliserende gel. Bij afkoelen hiervan (overnacht) ontstaat een vaste grijze gel.

Dunkokende geoxideerde zetmelen (GN-code 3505.1090)

Geoxideerde zetmelen bestaan uit witte, reukloze en smaakloze, droge poeders. De zetmeelkorrels zijn in een paraffineolie-preparaat microscopisch te identificeren. In gepolariseerd licht zijn de zetmeelkorrels dubbelbrekend. Soms zijn enkele zetmeelkorrels gezwollen of beschadigd. Deze zijn dan niet dubbelbrekend of minder dubbelbrekend in gepolariseerd licht. In een paraffineolie-preparaat, dat eerst behandeld is geweest met ethanol, zijn bij een aantal zetmeelkorrels soms scheurtjes waar te nemen.

De zetmeelkorrels kleuren in een jodiumkaliumjodide-oplossing roodpaars en niet donkerblauw zoals natief zetmeel. Deze roodpaarse kleuring is dus indicatie dat het zetmeel een behandeling heeft ondergaan. Omdat de zetmeelmoleculen in de zetmeelkorrels carboxylgroepen bevatten, hebben deze anionische eigenschappen dat wil zeggen een negatieve lading. Deze zetmeelkorrels kunnen gekleurd worden met kationische kleurstoffen zoals bij voorbeeld methyleenblauw. De kleurreactie met de methyleenblauw-oplossing is dus positief voor geoxideerd mais-, rijst- en tarwezetmeel. De kleurreactie met de zuurfuchsin-oplossing is negatief. Voor geoxideerd aardappelzetmeel geldt dit ook maar er is geen verschil met dezelfde preparaten van natief aardappelzetmeel, omdat door de aanwezigheid van fosfor in veresterde vorm hierin het zetmeel reeds een negatieve lading heeft.

Zowel zuurgemodificeerde zetmelen als geoxideerde zetmelen zijn dunkokend. Bij suspenderen in water ontstaat een witgekleurde suspensie. Het geoxideerde zetmeel is dus niet koudzwellend. Bij verwarmen ontstaat een heldere dunkokende oplossing. Bij afkoelen (overnacht) ontstaat een heldere kleurloze gel. De oplosbaarheidstest in koud water is positief, de glucosetest met de glucose-teststrip is negatief. Geoxideerde zetmelen geven met zoutzuur onder verwarming een ontwikkeling van koolzuurgas te zien in het preparaat terwijl dit bij zetmeel ethers bij voorbeeld carboxymethylzetmeel niet het geval is [9]. Deze test is minder eenvoudig uit te voeren dan de oplosbaarheidstest in koud water. Zetmeel ethers lossen hierin niet op, geoxideerde zetmelen daarentegen wel.

3.3 Lijm op basis van zetmeel, dextrine of ander gewijzigd zetmeel

Tot de tariefpost met GN-code 3505.20 behoren lijmen op basis van zetmeel, van dextrine of van ander gewijzigd zetmeel. Deze producten bevatten naast zetmeel, dextrine of gewijzigd zetmeel nog andere bestanddelen. Als voorbeelden kunnen genoemd worden:

- lijm van dextrine, bestaande uit dextrine opgelost in water of in dextrine vermengd met andere stoffen bij voorbeeld met magnesiumchloride;
- zetmeellijm, die is verkregen door het behandelen van zetmeel met alkaliën of bijtende soda;
- lijm, die bestaat uit mengsels van niet-behandeld zetmeel en borax met in water oplosbare cellulosederivaten of met ethers van zetmeel.

Deze producten komen voor in de vorm van een amorf poeder, maar ook als gomachtige massa's met een witte, gele tot bruinachtige kleur [8].

In de goederennaamlijst bij de Gecombineerde Nomenclatuur wordt tariefpost GN-code 3505.20 verder onderverdeeld. Er wordt een onderscheid gemaakt voor lijmen met een gehalte aan zetmeel, dextrine of ander gewijzigd zetmeel van minder dan 25% (GN-code 3505.2010), met een gehalte van meer dan 25% doch minder dan 55% (GN-code 3505.2030), met een gehalte van meer dan 55% maar minder dan 80% (GN-code 3505.2050) en met een gehalte aan meer dan 80% (GN-code 3505.2090) [10].

Microscopisch is het zetmeel, dextrine of ander gewijzigd zetmeel te identificeren zoals al is beschreven onder § 3.1 *Natieve zetmelen* en § 3.2.2 *Gemodificeerde zetmelen*. Daarnaast zijn meestal ook de

bestanddelen die aan de lijm zijn toegevoegd zowel chemisch als microscopisch vast te stellen. Door de aanwezigheid van bepaalde mineralen zoals borax, koolzure kalk, keukenzout of magnesiumchloride is het asgehalte verhoogd ten opzichte van het asgehalte zonder deze toevoeging. Dit verhoogde asgehalte is een duidelijke indicatie dat het produkt gerekend moet worden tot de lijmen van zetmeel, dextrine of ander gewijzigd zetmeel (GN-code 3505.20).

Microscopisch is in een paraffineolie-preparaat en in gepolariseerd licht de aanwezigheid van dubbelbrekende kristallen van bijvoorbeeld koolzure kalk of magnesiumchloride vast te stellen. De geldt eveneens voor microkristallijne cellulose en cellulosederivaten zoals bijvoorbeeld carboxymethylcellulosevezels (CMC). Voor een aantal toevoegingsmiddelen bestaan microchemische testen (spottesten) zoals voor borax met een curcumasuspensie in een alcohol-zoutzuurmengsel onder verwarming, voor koolzure kalk met verdund zoutzuur (10%), voor magnesiumchloride met de magnesontest en voor keukenzout met zilvernitraat (5%).

3.4 Appreteermiddelen op basis van zetmeel of zetmeelhoudende stoffen

Tot de tariefpost met GN-code 3809.10 behoren produkten en preparaten op basis van zetmeel of van zetmeelhoudende stoffen, die gebruikt worden in de textielindustrie en de papierindustrie. Voor de textielindustrie betreft het preparaten die er voor dienen om het aanvoelen van produkten te wijzigen, zoals stijfmakende middelen, gewoonlijk op basis van natuurlijke zetmeelhoudende stoffen (tarwe-, rijst-, mais- of aardappelzetmeel, dextrine, enz.). Verder behoren hiertoe sterkpap en dergelijke produkten voor het sterken of lijmen van garens. Het betreft in de regel preparaten op basis van zetmeel of zetmeelderivaten.

Produkten die in de papierindustrie, de kartonindustrie of soortgelijke industrieën worden gebruikt zijn ondermeer bindmiddelen op basis van zetmeel of zetmeelderivaten, die tot doel hebben de pigmentdeeltjes van de deklaag te binden. Hiertoe behoren verder appreteermiddelen op basis van zetmeel, die worden gebruikt om de bedrukbaarheid, gladheid en glans te verbeteren en het papier een goede beschrijfbaarheid te geven. Verder behoren hiertoe zogenaamde afwerkingsmiddelen. Deze worden toegepast als laatste deklaag bij de afwerking.

Behalve bovengenoemde produkten behoren tot deze tariefpost eveneens produkten en preparaten die bestaan uit mengsels van zetmeel met borax of carboxymethylcellulose (CMC), en verder mengsels van oplosbaar zetmeel en kaolien, bestemd voor het gebruik in de papierindustrie [8].

In de goederennaamlijst bij de Gecombineerde Nomenclatuur wordt GN-code 3809.10 verder onderverdeeld op basis van het zetmeelgehalte of zetmeelhoudende stoffen. Met een gehalte aan deze stoffen van minder dan 55% (GN-code 3908.1010), met een gehalte aan deze stoffen van 55% of meer maar minder dan 70% (GN-code 3809.1030), met een gehalte aan deze stoffen van 55% of meer maar minder dan 70% (GN-code 3809.1050) en met een gehalte aan deze stoffen van 70% of meer (GN-code 3809.1090) [10].

Het zetmeel van deze middelen en preparaten op basis van zetmeel of van zetmeelhoudende stoffen is aan te tonen met de jodiumkaliumjodide-oplossing en is microscopisch te identificeren als de zetmeelkorrels niet verstijfseld zijn of de korrelstructuur op een andere wijze verloren is gegaan. Deze microscopische identificatie is al beschreven onder § 3.1 *Natieve zetmelen* en § 3.2.2 *Gemodificeerde zetmelen*. De microscopische identificatie van de diverse bestanddelen die toegevoegd kunnen zijn zoals carboxymethylcellulose en borax is reeds beschreven onder § 3.3 *Lijm op basis van zetmeel*,

dextrine of ander gewijzigd zetmeel. De toevoeging van kaolien is vast te stellen door het verhoogde asgehalte. In een microscopisch preparaat zijn de kleideeltjes zeer klein (ca. 1 μm) en kleurloos. Aggregaten echter zijn duidelijker waar te nemen en witgrijs tot geelbruin gekleurd.

De produkten die vallen onder GN-code 3505.20 en GN-code 3809.10 vertonen grote overeenkomsten wat betreft samenstelling en microscopische identificatie. Een juiste indeling van deze zetmeelprodukten zal dan ook in de meeste gevallen gebaseerd zijn op het gebruiksdoel c.q. toepassing er van.

4 CONCLUSIES

- ☐ Natieve (onbehandelde) zetmelen van tarwe, mais, aardappel en rijst zijn microscopisch te identificeren.
- ☐ Van de zetmeelderivaten (gehydrolyseerde zetmeelprodukten) is kristallijn glucose microscopisch te identificeren. Produkten zoals glucosestroop, maltodextrinestroop, karamel, mannitol en D-glucitol (glucitol) zijn microscopisch niet te identificeren. Hiervoor is chemisch onderzoek noodzakelijk.
- ☐ Van gemodificeerde zetmelen is in de meeste gevallen microscopisch en met behulp van chemisch-fysische testen vast te stellen welke behandeling ze hebben ondergaan. Dit is onder meer het geval met dextrinen, oplosbare zetmelen, dunkokende zetmelen, anionische (veresterde en geoxideerde) zetmelen, kationische (veretherde) zetmelen en verknoopte zetmelen.
- ☐ Van lijmen en appreteermiddelen op basis van zetmeel is de samenstelling microscopisch vast te stellen ondermeer door het uitvoeren van specifieke micro-chemische testen (spottesten) op de toegevoegde ingrediënten.
- ☐ Voor de bepaling van de kwaliteit van een aantal produkten met name de zuiverheid van onbehandeld zetmeel en van glucose evenals de samenstelling van gehydrolyseerde zetmeelderivaten (glucose, mannitol en sorbitol) is chemisch onderzoek noodzakelijk.

LITERATUUR

1. Verordening (EEG) Nr. 1722/93 van de Commissie tot vaststelling van de toepassingsbepalingen van de Verordeningen (EEG) nr. 1766 en (EEG) nr. 1418/76 van de Raad wat de regelingen inzake de productie restituties in de sector granen respectievelijk rijst betreft. P.B.E.G. Nr. L 159/112 (1993).
2. Restitutie bij verwerking van zetmeel en zetmeelderivaten. Regeling m.b.t. de restitutie bij de verwerking van zetmeel en zetmeelderivaten in de chemische en technische sectoren. Akkerbouwproduktschapen, 's-Gravenhage (1996).
3. Seidemann, J. Stärke-Atlas. Paul Parey, Berlin etc. (1966) 360 p.

4. Gassner, G., B. Homann, F. Deutschmann.
Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Lebensmittel. 5. Auflage.
Gustav Fischer Verlag, Stuttgart etc. (1989) 73-92.
5. Methodenbuch Band XI.
Atlas für die Mikroskopie von Nahrungsgrundstoffen und Futtermitteln;
Teil II: Stärkereiche Nahrungsgrundstoffe und deren Verarbeitungsprodukte, Grünmehle, Obstrester,
Braunalgen u.a. Bearbeitet von L. Mészáros, E. Bihler. Verlag J. Neumann-Neudamm, Melsungen
etc. (1983) 120 p.
6. RSV A0681: Natieve en gemodificeerde zetmelen - microscopische identificatie. 2^e editie. RIKILT-DLO,
Wageningen (1993) 7 p.
7. Schoch, J.T., E.C. Maywald. Microscopical examination of modified starches.
Analyt. Chem. (1956) 28, 382-387.
8. Boekwerk Heffingen bij Invoer Deel III. Toelichtingen en Beslissingen.
Uitgave Ministerie van Financiën (1996).
9. Radley, J.A. (ed.). Examination and analysis of starch and starch products.
Applied Science Publishers Ltd. London (1976) 192.
10. Boekwerk Heffingen bij Invoer Deel II, Naamlijsten en Tarieven.
Uitgave Ministerie van Financiën (1996).

BIJLAGE Afbeeldingen van karakteristieke microscopische kenmerken van natieve en gemodificeerde zetmelen.

()

x

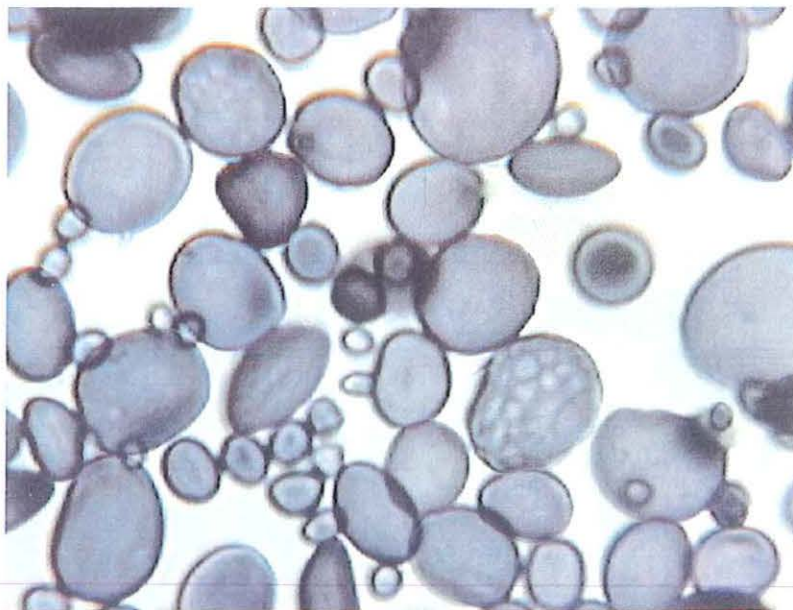
()

()

()

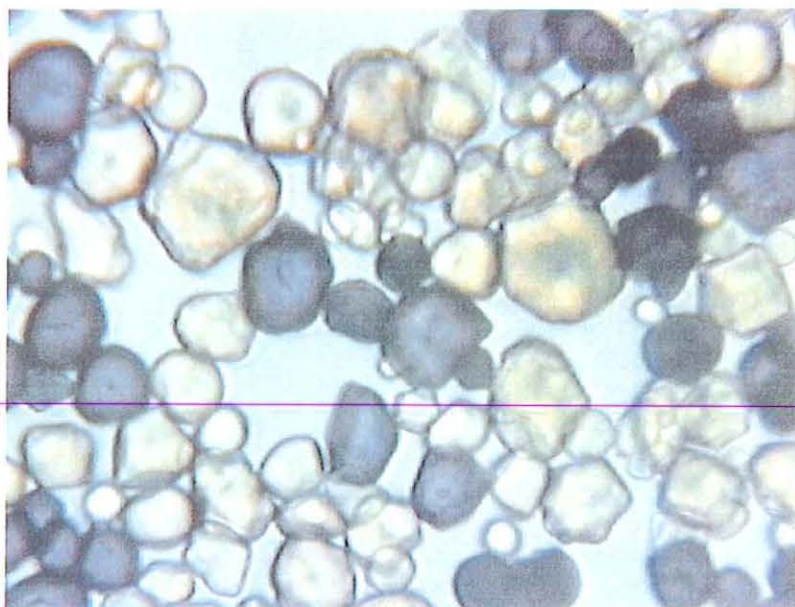
Beschrijving:

Microscopische identificatie (400*)
Jodiumkaliumjodide-preparaat.
Het zetmeel bestaat uit grote zetmeelkorrels (30-35 micrometer) omgeven door kleine zetmeelkorrels (3-5 micrometer). Beide groepen zijn niet verbonden door tussenvormen. De grote korrels zijn altijd rond. Een gelaagdheid is meestal niet te zien. Op de grote korrels zijn vaak indrukken te zien, die ontstaan zijn door de druk van de tegen de korrels aanliggende kleine korrels. De kleine korrels zijn meestal hoekig, maar ook wel rond, ovaal, elliptisch of spoelvormig. In een jodiumkaliumjodide-oplossing kleuren de korrels blauwgrijs tot donkerblauw.

Produktnaam: Tarwezetmeel, natief**Verzamelnr.:** ZM A-1**Image file:** j:\zetm01.tif**Beschrijving:**

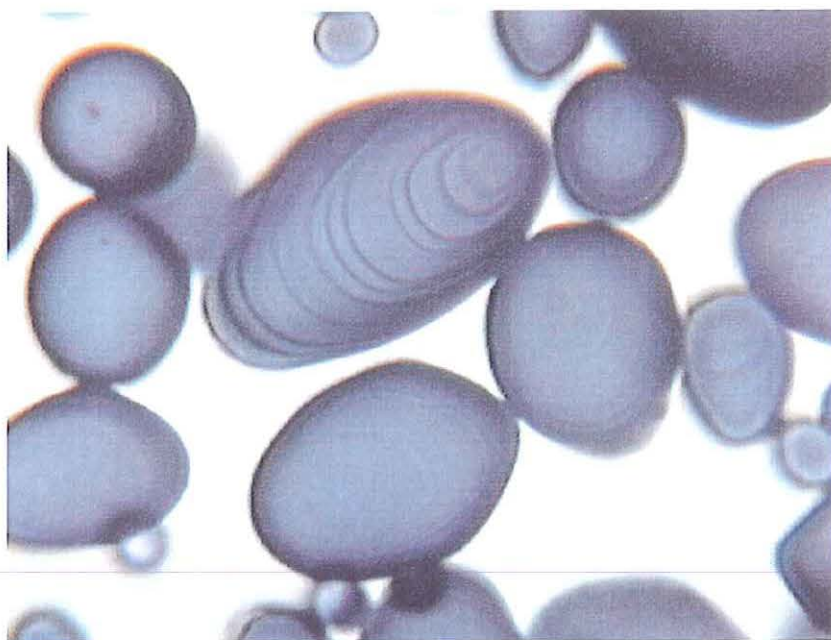
Microscopische identificatie (400*)
Jodiumkaliumjodide-preparaat van een mengsel van maiszetmeel en waxy maiszetmeel.

De zetmeelkorrels uit het hoornendosperm zijn polygonaal, uit het meelendosperm meer rond, ovaal of peervormig. De korrels zijn 15-20 micrometer, de gelaagdheid is afwezig. De hilum is soms rond maar vaker spleetvormig. De zetmeelkorrels kleuren in een jodiumkaliumjodide-oplossing blauw of paarsblauw. Waxy maiszetmeelkorrels kleuren hierin bruin.

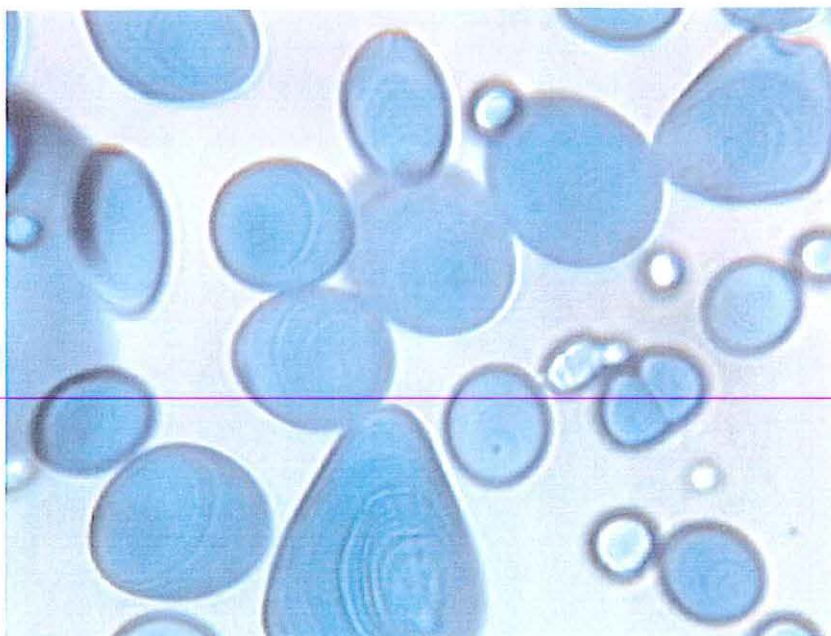
Produktnaam: Maiszetmeel, natief**Verzamelnr.:** NV M-47/NV W-8**Image file:** j:\zetm02.tif

Beschrijving:

Microscopische identificatie (400*)
Jodiumkaliumjodide-preparaat.
De zetmeelkorrels hebben vaak een onregelmatige meestal ronde of ovale vorm. De korrelgrootte varieert van 2-100 micrometer (gemiddeld 45-65 micrometer). De gelaagdheid is zeer scherp en de hilum duidelijk waar te nemen. De zetmeelkorrels kleuren in een jodiumkaliumjodide-oplossing blauw.

Produktnaam: Aardappelzetmeel, natief**Verzamelnr.:** NV A-20**Image file:** j:\zetm03.tif**Beschrijving:**

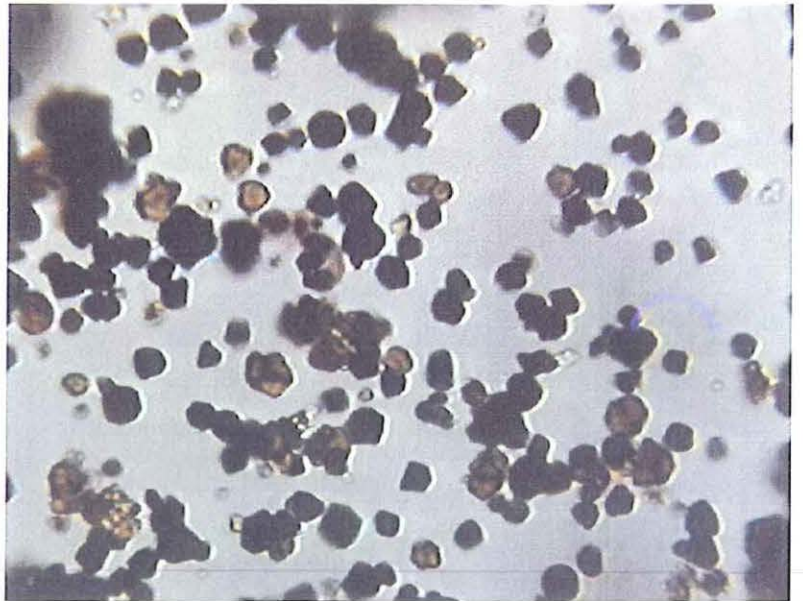
Microscopische identificatie (400*)
Methyleenblauw-preparaat.
De kleurreactie van natief aardappelzetmeel met methyleenblauw is positief. De kleurstof wordt door het zetmeel geadsorbeerd door de aanwezigheid van fosfaat, dat van nature in aardappelzetmeel aanwezig is.

Produktnaam: Aardappelzetmeel, natief**Verzamelnr.:** NV A-20**Image file:** j:\zetm04.tif

Beschrijving:

Microscopische identificatie (400*)
Jodiumkaliumjodide-preparaat van een
mengsel van rijstzetmeel en waxy
rijstzetmeel.

Rijstzetmeel bestaat uit zeer kleine
korrels (4-8 micrometer), die vaak
verenigd zijn in conglomeraten. De
korrels zijn hoekig, meestal vijfhoekig.
De hilum bevindt zich centraal. De
korrels vertonen een relatief geringe
dubbelbreking in gepolariseerd licht.
Natief rijstzetmeel kleurt in een
jodiumkaliumjodide-oplossing blauw,
kleefrijstzetmeel (waxy zetmeel)
daarentegen bruin.

Produktnaam: Rijstzetmeel, natief**Verzamelnr.:** NV R-30/NV R-88**Image file:** j:\zetm05.tif**Beschrijving:**

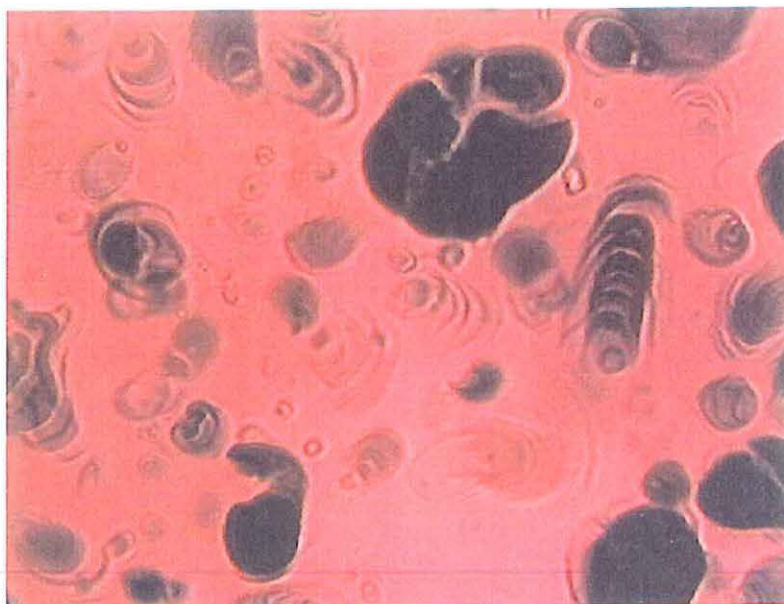
Microscopische identificatie (100*)
Paraffineolie-preparaat, gepolariseerd
licht + Rood I.

Kristallijn glucose
(D-glucose-monohydraat) bestaat uit
kleurloze, dubbelbrekende, zeszijdige
monokliene kristallen. Meestal zijn
deze gebroken in onregelmatige
kleinere deeltjes.

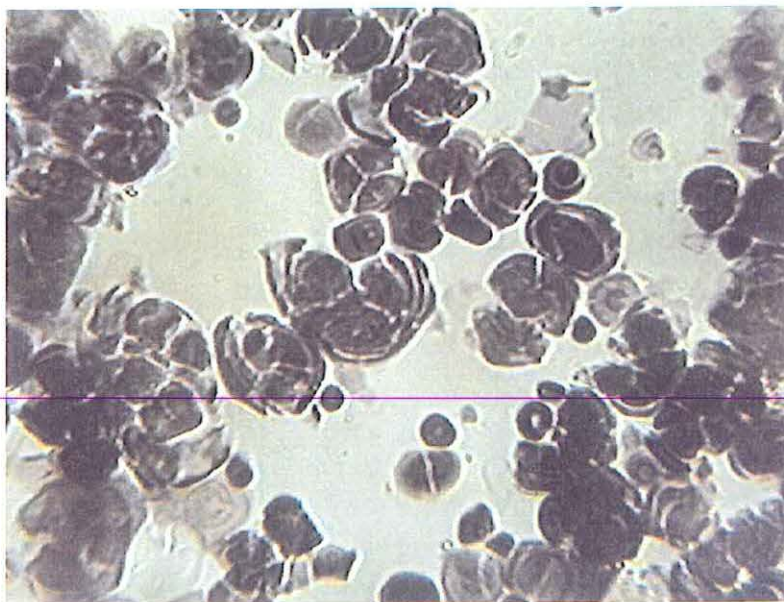
Produktnaam: Kristallijn glucose**Verzamelnr.:** ZM C-2**Image file:** j:\zetm06.tif

Beschrijving:

Microscopische identificatie (160*)
Jodiumkaliumjodide-preparaat.
De zetmeelkorrels hebben een
gezwollen en gecorrodeerd uiterlijk en
zijn voor een gedeelte opgelost. De
kleur van dextrinen in een
jodiumkaliumjodide-oplossing is
blauwpaars tot roodbruin.

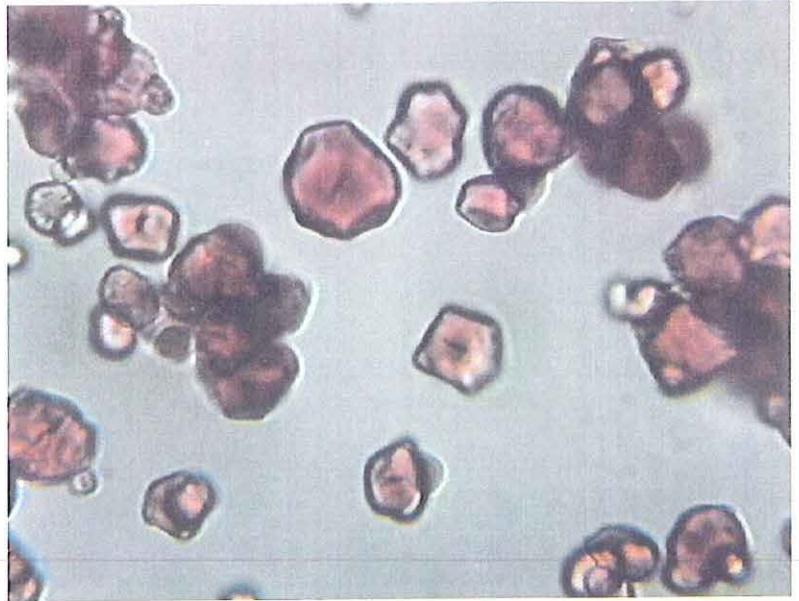
Produktnaam: Dextrine (aardappel)**Verzamelnr.:** ZM A-23**Image file:** j:\zetm07.tif**Beschrijving:**

Microscopische identificatie (400*)
Jodiumkaliumjodide-preparaat.
In een jodiumkaliumjodide-oplossing
zwellen de zetmeelkorrels op of ze
lossen geheel of gedeeltelijk op
afhankelijk van de mate van
dextrinieren. Bij het oplossen splitsen
zich de buitenlagen van de korrels af.
De oplossing kleurt donkerbruin tot
roodbruin. De maiszetmeelkorrels in
dit preparaat kleuren blauwpaars tot
paars in de
jodiumkaliumjode-oplossing.

Produktnaam: Dextrine (mais)**Verzamelnr.:** NV M-44**Image file:** j:\zetm08.tif

Beschrijving:

Microscopische identificatie (400*)
Zuurfuchssine-preparaat.
Kationisch maiszetmeel
(zetmeelamine) kleurt in een
zuurfuchssine-oplossing rood.
Anionische en niet-ionische zetmelen
kleuren niet.

Produktnaam: Maiszetmeel, kationisch**Verzamelnr.:** ZM Z-1**Image file:** j:\zetm09.tif**Beschrijving:**

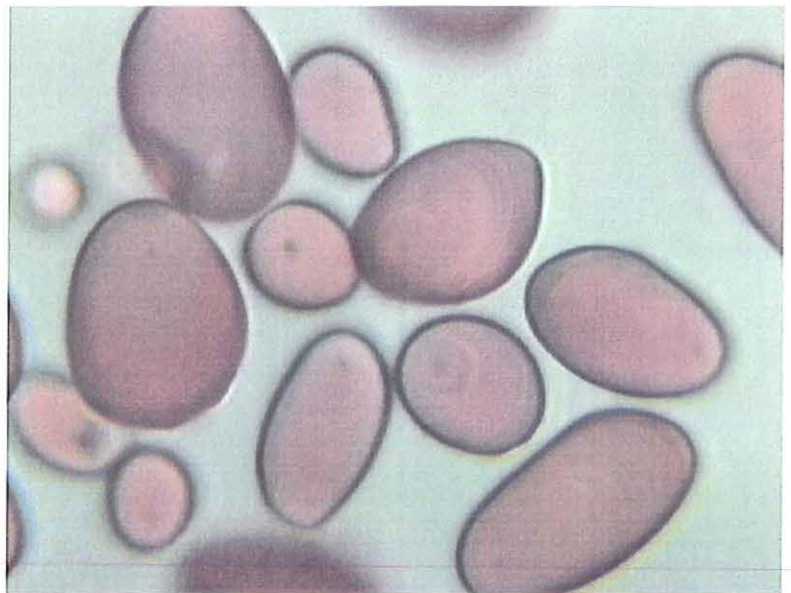
Microscopische identificatie (400*)
Zuurfuchssine-preparaat.
Kationisch tarwezetmeel
(zetmeelamine) kleurt met
zuurfuchssine rood. In dit geval blijft een
aantal zetmeelkorrels ongekleurd. Het
betreft derhalve een mengsel van
kationische en niet-ionische
tarwezetmeelkorrels.

Produktnaam: Tarwezetmeel, kationisch**Verzamelnr.:** ZM T-9**Image file:** j:\zetm10.tif

Beschrijving:

Microscopische identificatie (400*)
Zuurfuchtsine-preparaat.
Kationisch aardappelzetmeel
(zetmeelamine) kleurt in een
zuurfuchtsine-oplossing sterk rood.

Produktnaam: Aardappelzetmeel, kationisch



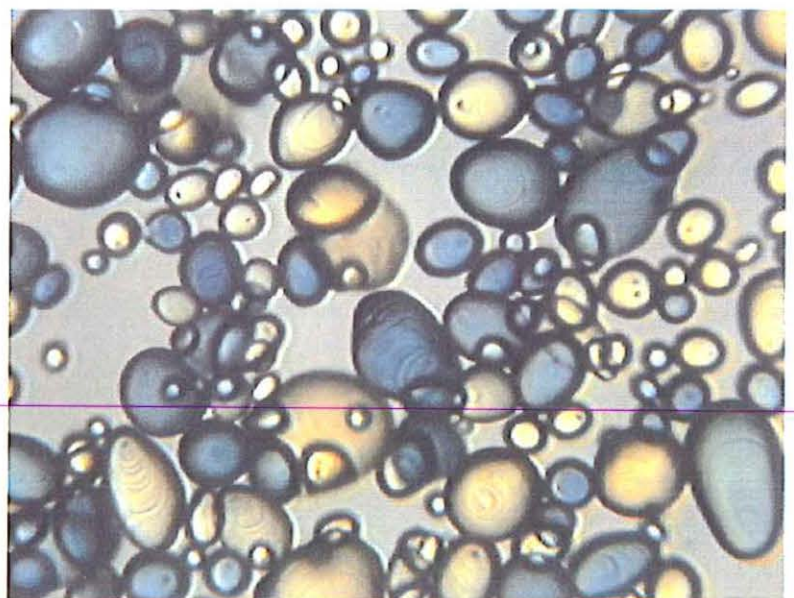
Verzamelnr.: ZM Z-1

Image file: j:\zetm11.tif

Beschrijving:

Microscopische identificatie (160*)
Methyleenblauwpreparaat van een
mengsel van kationisch en natief
aardappelzetmeel. In de
methyleenblauw-oplossing vindt
kleuring plaats van het anionische
natieve aardappelzetmeel, terwijl het
veretherde kationische zetmeel niet
wordt gekleurd.

Produktnaam: Aardappelzetmeel, kationisch en natief

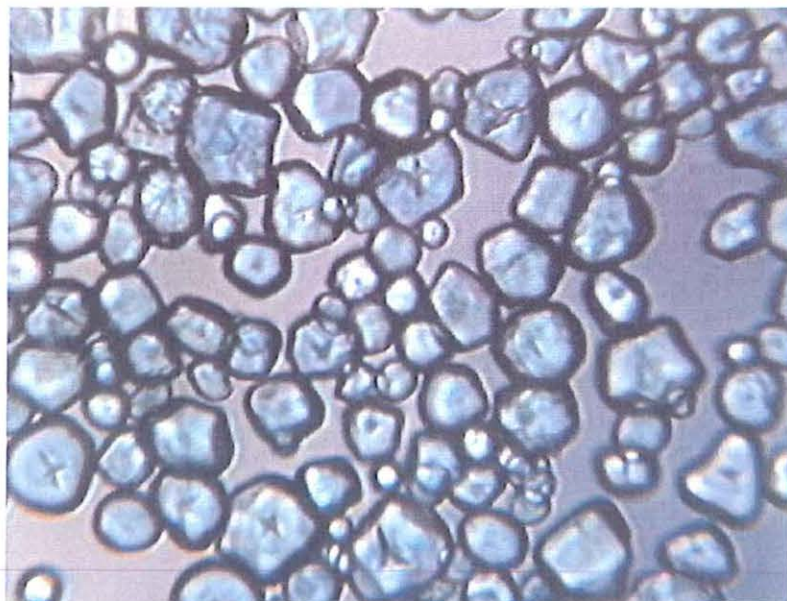


Verzamelnr.: ZM Z-1/NV A-20

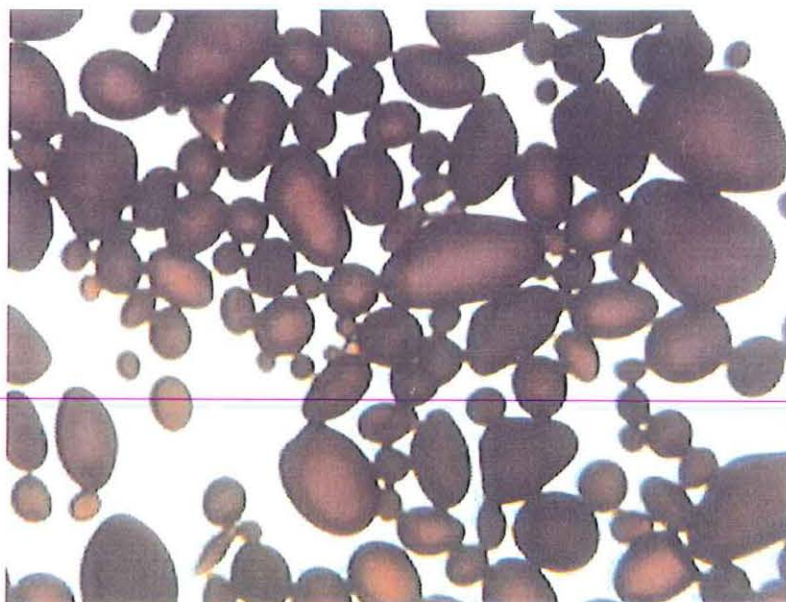
Image file: j:\zetm12.tif

Beschrijving:

Microscopische identificatie (400*)
Methyleenblauw-preparaat.
De kleuring van een niet-ionische
zetmeelether van mais in een
methyleenblauw-oplossing is zwak
positief.

Produktnaam: Maiszetmeel, veretherd**Verzamelnr.:** NV M-49**Image file:** j:\zetm13.tif**Beschrijving:**

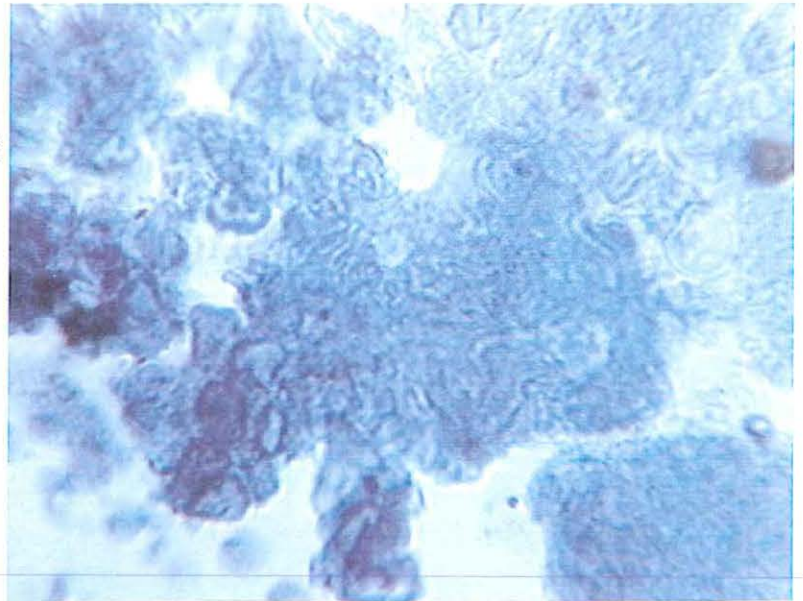
Microscopische identificatie (160*)
Jodiumkaliumjodide-preparaat.
Zetmeelkorrels van veretherd zetmeel
kleuren roodpaars, dit in tegenstelling
tot natief zetmeel. Hiervan kleuren de
zetmeelkorrels diepblauw. De paarse
kleur van de zetmeelkorrels is een
aanwijzing dat het zetmeel een
behandeling heeft ondergaan.
Niet-ionische zetmeelethers zijn
verder microscopisch niet te
onderscheiden van natief zetmeel.
Mogelijk kan door de bepaling van de
verstijfselingsgraad worden
vastgesteld of een zetmeel
gemodificeerd is. Deze wordt namelijk
door een verethering van het zetmeel
sterk verlaagd.

Produktnaam: Aardappelzetmeel, veretherd**Verzamelnr.:** ZM K-11**Image file:** j:\zetm14.tif

Beschrijving:

Microscopische identificatie (100*)
Methyleenblauw-preparaat.
Carboxymethylzetmeel (anionisch
maiszetmeel) kleurt zeer sterk in een
methyleenblauw-oplossing, ook als het
voorverstijfseld is.

Produktnaam: Maiszetmeel, veretherd, verstijfseld



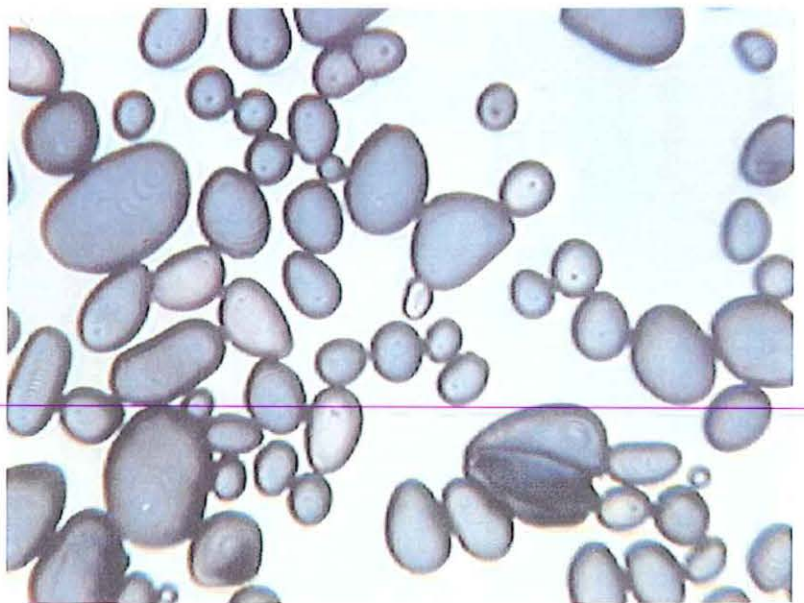
Verzamelnr.: ZM S-14

Image file: j:\zetm15.tif

Beschrijving:

Microscopische identificatie (160*)
Jodiumkaliumjode-preparaat.
Veresterd aardappelzetmeel
(bijvoorbeeld zetmeelacetaat) geeft
met jodium naast een blauwkleuring
ook een aantal bruinroodgekleurde
korrels te zien. Het onderscheid is
echter microscopisch moeilijk vast te
stellen.

Produktnaam: Aardappelzetmeel, veresterd

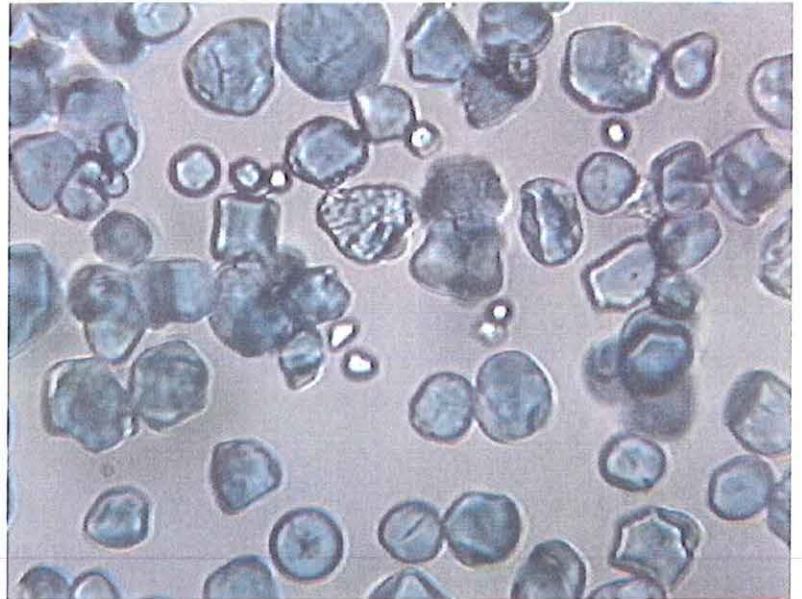


Verzamelnr.: ZM A-6

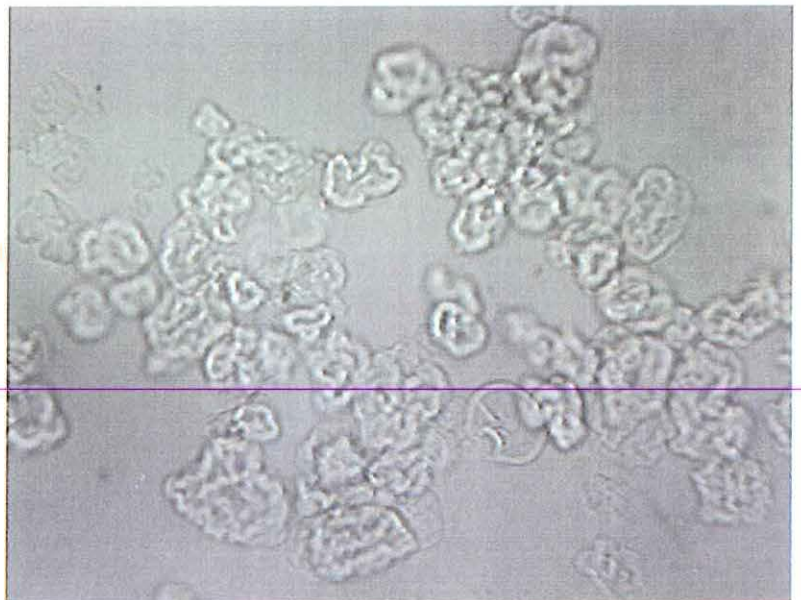
Image file: j:\zetm16.tif

Beschrijving:

Microscopische identificatie (400*)
Methyleenblauw-preparaat.
Veresterd maiszetmeel geeft met
methyleenblauw een lichte
blauwkleuring te zien. Licht
geacetyleerd zetmeel is microscopisch
niet te onderscheiden van natief
zetmeel.

Produktnaam: Maiszetmeel, veresterd**Verzamelnr.:** ZM C-21**Image file:** j:\zetm17.tif**Beschrijving:**

Microscopische identificatie (160*)
Natronloog-preparaat.
Het opzwellen van verknoopt zetmeel
in loog stopt na een volumetoename
van twee tot drie maal het
oorspronkelijke volume. Daarna treedt
geen verdere zwelling meer op. Dit in
tegenstelling tot natief zetmeel, waarbij
de korrelstructuur van het zetmeel
volledig verloren gaat.

Produktnaam: Maiszetmeel, verknoopt**Verzamelnr.:** ZM C-21**Image file:** j:\zetm18.tif

Beschrijving:

Microscopische identificatie (160*)
Natronloogpreparaat.
Gezwellen korrels van gemodificeerd
(verknoot) aardappelzetmeel in
natronloog (10%).

Produktnaam: Aardappelzetmeel, verknoot



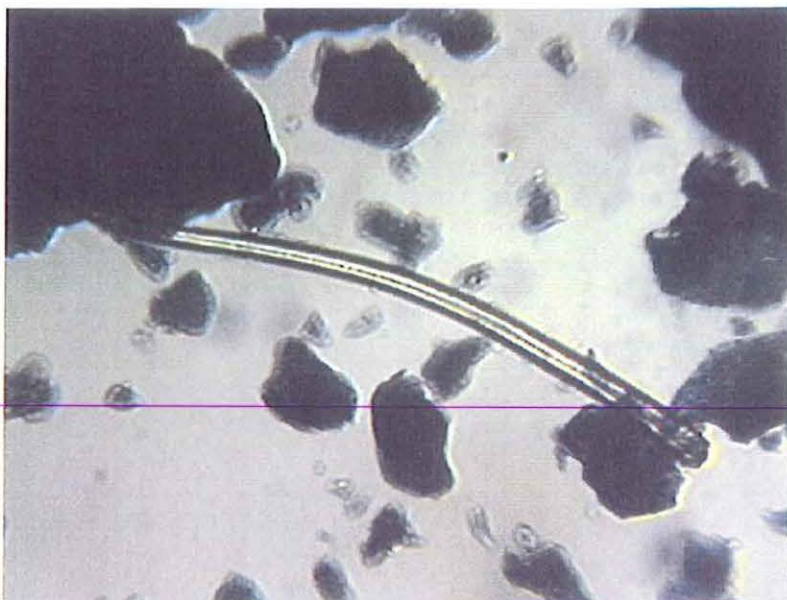
Verzamelnr.: ZM P-21

Image file: j:\zetm19.tif

Beschrijving:

Microscopische identificatie (160*)
Jodiumkaliumjodide-preparaat.
Voorverstijfseld zetmeel (zwelstijfsel)
bestaat uit vlokken, die in een
jodiumkaliumjodide-oplossing blauw
kleuren. Soms zijn in het preparaat
enkele tarweharen te vinden. Hierdoor
is de herkomst van het zetmeel vast te
stellen.

Produktnaam: Tarwezetmeel, zwelstijfsel



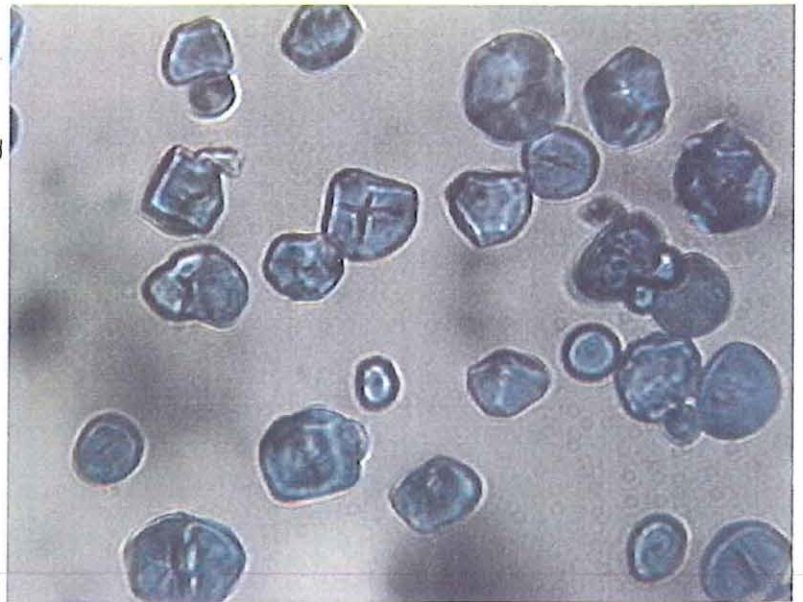
Verzamelnr.: NV T-51

Image file: j:\zetm20.tif

Beschrijving:

Microscopische identificatie (400*)
Methyleenblauw-preparaat.
Hydrolytisch afgebroken zetmeel of
met zuur gemodificeerd zetmeel lost
evenals geoxideerd zetmeel op in koud
water. Met behulp van een
methyleenblauw-preparaat is een
onderscheid te maken met geoxideerd
zetmeel. De kleuring van zuur
gemodificeerd zetmeel van mais,
tarwe en rijst met
methyleenblauw-oplossing is zwak
positief. De kleuring van geoxideerd
zetmeel met
methyleenblauw-oplossing is sterk
positief.

Produktnaam: Maiszetmeel, hydrolytisch afgebroken zetmeel



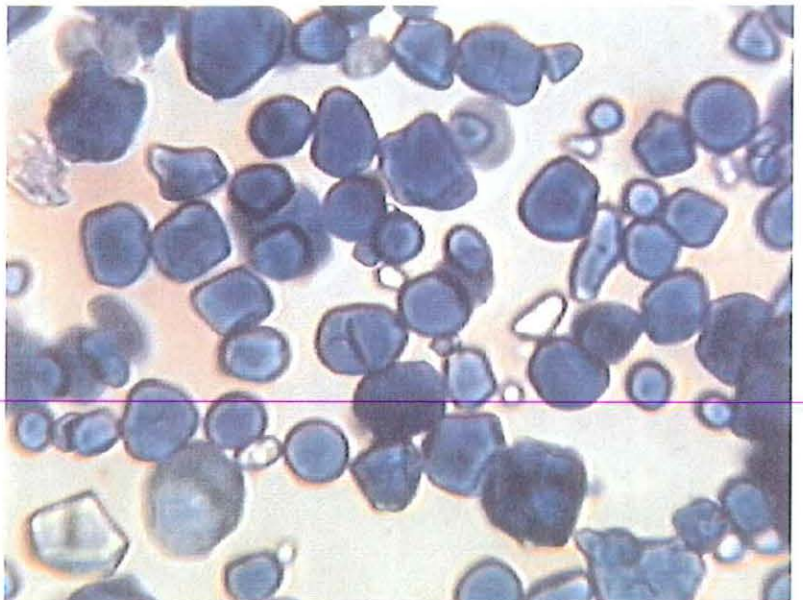
Verzamelnr.: NV M-48

Image file: j:\zetm21.tif

Beschrijving:

Microscopische identificatie (400*)
Methyleenblauw-preparaat.
Geoxideerd zetmeel heeft, omdat het
zetmeelmolecuul door de oxidatie
carboxylgroepen bevat, anionische
eigenschappen. Hierdoor kleurt het
geoxideerde zetmeel in de
methyleenblauw-oplossing intensief
blauw.

Produktnaam: Maiszetmeel, geoxideerd



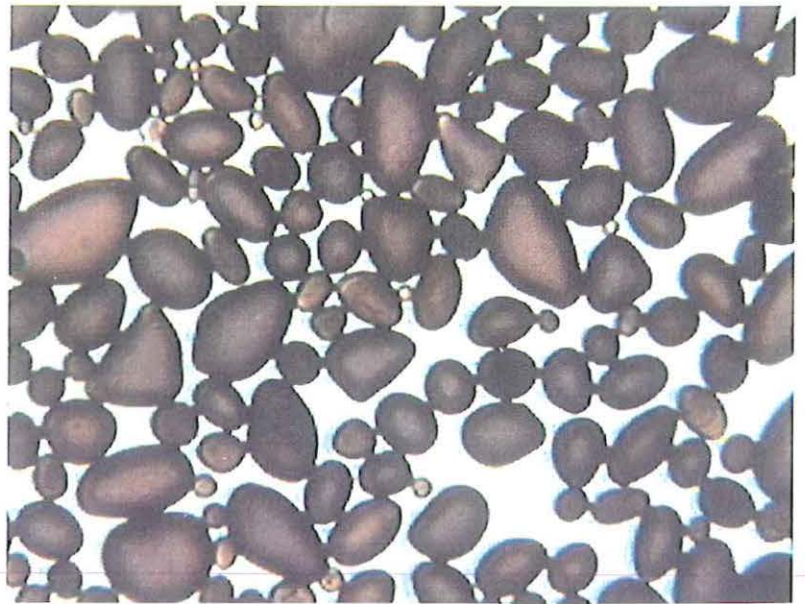
Verzamelnr.: ZM S-49

Image file: j:\zetm22.tif

Beschrijving:

Microscopische identificatie (160*)
Jodiumkaliumjodide-preparaat.
Geoxideerd zetmeel kleurt in een
jodiumkaliumjodide-oplossing niet
blauw maar roodpaars. Deze
roodpaarse kleur is een indicatie dat
het zetmeel een behandeling heeft
ondergaan.

Produktnaam: Aardappelzetmeel, geoxideerd



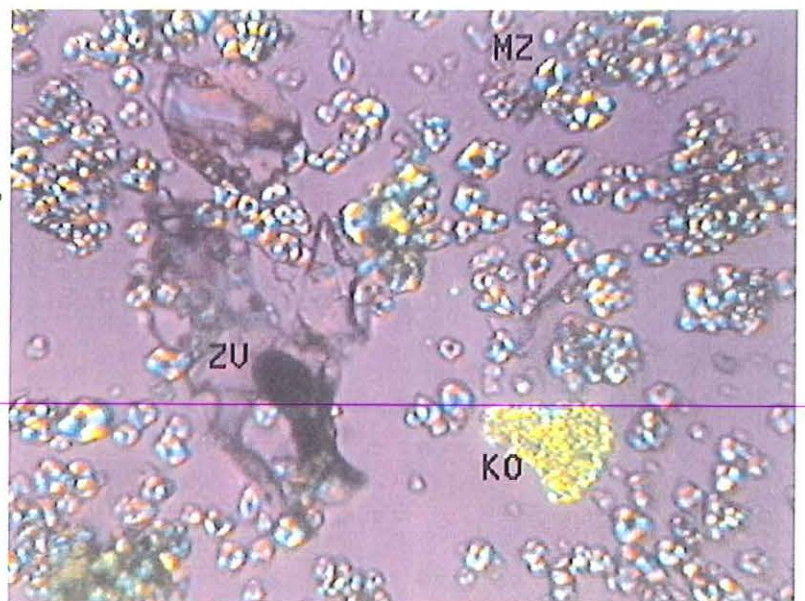
Verzamelnr.: ZM P-37

Image file: j:\zetm23.tif

Beschrijving:

Microscopische identificatie (160*)
Paraffineolie-preparaat, gepolariseerd
licht + Rood I.
Lijm op basis van zetmeel bestaat
meestal uit meerdere grondstoffen
zoals gedextrineerd maiszetmeel (MZ),
aardappelzetmeelvlokken (zwelstijfsel)
(ZV) en koolzure kalk (KO).

Produktnaam: Lijm van zetmeel

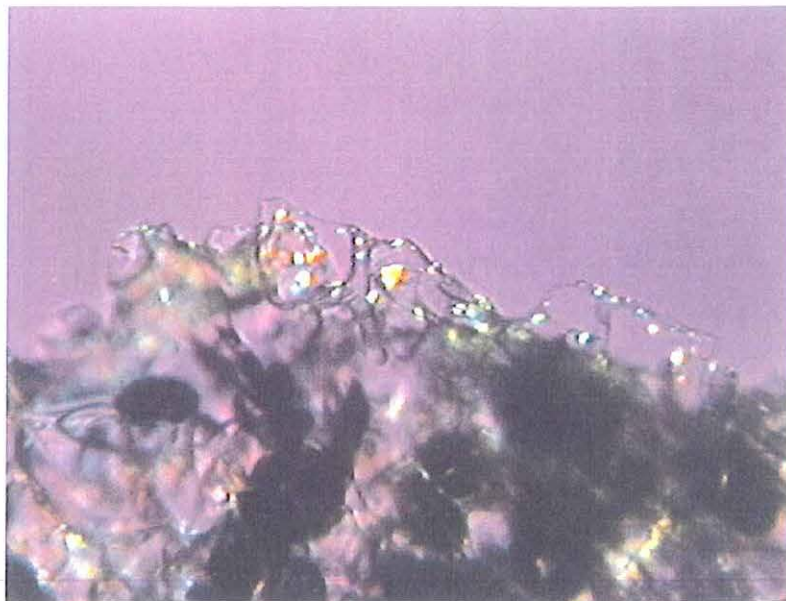


Verzamelnr.: ZM A-11

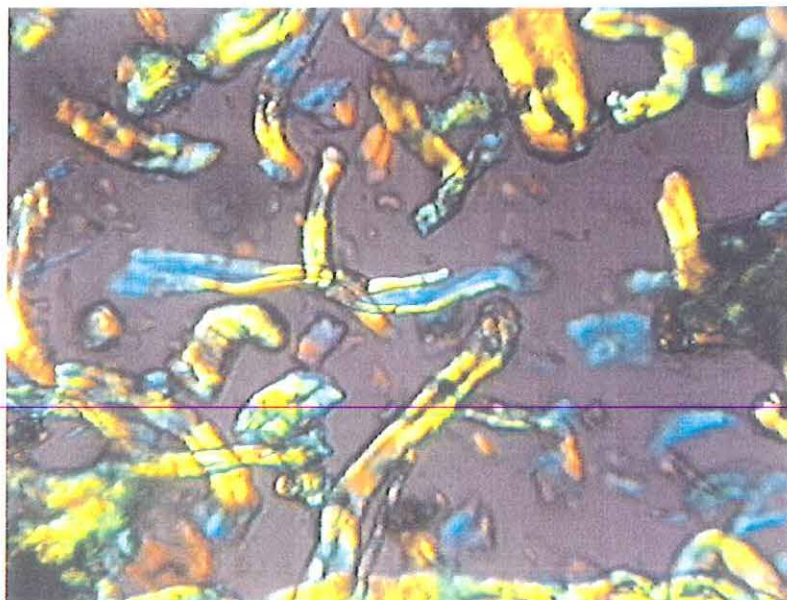
Image file: j:\zetm24.tif

Beschrijving:

Microscopische identificatie (160*)
Paraffineolie-preparaat, gepolariseerd
licht + Rood I.
Deze lijm bestaat uit zetmeelvlokken
(voorverstijfseld zetmeel) en een groot
aantal kleine in gepolariseerd licht
dubbelbrekende kristallen.

Produktnaam: Lijm op basis van zetmeel**Verzamelnr.:** ZM S-34**Image file:** j:\zetm25.tif**Beschrijving:**

Microscopische identificatie (100*)
Paraffineolie-preparaat, gepolariseerd
licht + Rood I.
Carboxymethylcellulose (CMC) dat
zowel in lijmen als in
appreteermiddelen op basis van
zetmeel kan worden toegepast,
bestaat uit dunne vezelige deeltjes,
onregelmatig gevormd met variërende
lengten en breedten. In gepolariseerd
licht zijn CMC-vezels sterk
dubbelbrekend.

Produktnaam: Carboxymethylcellulose (CMC)**Verzamelnr.:** NV C-59**Image file:** j:\zetm26.tif